

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-267345

(43)Date of publication of application : 29.09.2000

(51)Int.Cl.

G03G 9/08
G03G 9/087

(21)Application number : 11-071998

(71)Applicant : MINOLTA CO LTD

(22)Date of filing : 17.03.1999

(72)Inventor : NAGAI HIROKI
MACHIDA JUNJI
NAKAMURA MITSUTOSHI
SHINTANI YUJI

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the electrostatic toner manufactured by a wet granulation process using fine inorganic grains as a dispersion stabilizer which is not buried into a spent or the toner and superior in printing property over a long period.

SOLUTION: This electrophotographic toner is obtained by dispersing a colored resin composed at least of a binder resin and a colorant into an aqueous dispersion medium with a dispersion stabilizer, and this dispersion stabilizer comprises 2 kinds of fine inorganic grains A and B different from each other in grain diameter. The inorganic grains B having a BET specific surface area BBET of 30-120 m²/g and the inorganic grains A having a BET specific surface area ABET satisfy the following expression: $2 \leq ABET/BBET \leq 10$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

12.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-267345

(P2000-267345A)

(43) 公開日 平成12年9月29日 (2000.9.29)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 0 3 G 9/08		G 0 3 G 9/08	3 7 4 2 H 0 0 5
9/087			3 7 5
			3 8 1
			3 8 4

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-71998

(22) 出願日 平成11年3月17日 (1999.3.17)

(71) 出願人 000006079

ミノルタ株式会社

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル

(72) 発明者 永井 裕樹

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

(72) 発明者 町田 純二

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

(74) 代理人 100062144

弁理士 青山 葆 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真用トナーおよびその製造法

(57) 【要約】

【課題】 無機微粒子を分散安定剤として用いて湿式造粒により製造され、無機微粒子によるスペントやトナーへの埋没が少なく長期耐刷性に優れた電子写真用トナーを提供する。

【解決手段】 、水性溶媒中に分散安定剤により分散された、少なくとも結着樹脂と着色剤とからなる着色樹脂の水性分散体から得られる電子写真用トナーにおいて、分散安定剤が粒径の異なる2種類の無機微粒子AおよびBからなり、無機微粒子BのBET比表面積 B_{BET} が $30 \sim 120 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、無機微粒子Aの比表面積 A_{BET} が $2 \leq A_{BET} / B_{BET} \leq 10$ である電子写真用トナー。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水性溶媒中に分散安定剤により分散された、少なくとも結着樹脂と着色剤とからなる着色樹脂の水性分散体から得られる電子写真用トナーにおいて、分散安定剤が粒径の異なる 2 種類の無機微粒子 A および B からなり、無機微粒子 B の BET 比表面積 B_{BET} が $30 \sim 120 \text{ m}^2/\text{g}$ 、無機微粒子 A の BET 比表面積 A_{BET} が $2 \leq A_{\text{BET}}/B_{\text{BET}} \leq 10$ であることを特徴とする電子写真用トナー。

【請求項 2】 疎水化度が 30 以上である請求項 1 に記載の電子写真用トナー。

【請求項 3】 平均円形度が 0.95～0.97 である請求項 1 または 2 に記載の電子写真用トナー。

【請求項 4】 無機微粒子 A および B がシリカ、酸化チタン、アルミナからなる群から選ばれる 1 種または 2 種以上の混合物である請求項 1～3 のいずれかに記載の電子写真用トナー。

【請求項 5】 少なくとも結着樹脂と着色剤とからなる着色樹脂を非水溶性有機溶剤に溶解または分散させた溶液を、粒径の異なる 2 種類の無機微粒子 A および B からなり無機微粒子 B の BET 比表面積 B_{BET} が $30 \sim 120 \text{ m}^2/\text{g}$ 、無機微粒子 A の BET 比表面積 A_{BET} が $2 \leq A_{\text{BET}}/B_{\text{BET}} \leq 10$ である分散安定剤により、非水溶性有機溶剤と非混和性の水性溶媒中に乳化させた後非水溶性有機溶剤を除去して着色樹脂の水性分散体を得、次いで水性分散体から着色樹脂を洗浄および乾燥することによって得られる請求項 1～4 のいずれかに記載の電子写真用トナーの製造方法。

【請求項 6】 着色樹脂の水性分散体が、少なくとも重合性単量体、着色剤および重合開始剤を含有する重合性組成物を、粒径の異なる 2 種類の無機微粒子 A および B からなり無機微粒子 B の BET 比表面積 B_{BET} が $30 \sim 120 \text{ m}^2/\text{g}$ 、無機微粒子 A の BET 比表面積 A_{BET} が $2 \leq A_{\text{BET}}/B_{\text{BET}} \leq 10$ である分散安定剤を含有する水性分散液中に懸濁させたのち、重合反応を行わしめることにより着色樹脂の水性分散体を得、次いで水性分散体から着色樹脂を洗浄および乾燥することによって得られる請求項 1～4 のいずれかに記載の電子写真用トナーの製造方法。

【請求項 7】 着色樹脂の水性分散体を、無機微粒子 B を含有する水性分散液中で調製した後、無機微粒子 A を含有する水性分散液を添加することを特徴とする請求項 5 または 6 に記載の電子写真用トナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真用トナーおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、電子写真、静電記録及び静電印刷等における静電潜像を現像するために用いられる静

電潜像現像用トナーは、カーボンブラック等の顔料を熱可塑性樹脂中に混合溶融混練して一様な分散体にした後、適当な微粉砕装置によってトナーとして必要な粒径の粉末に粉砕する、いわゆる粉砕法により製造されてきた。しかし、粉砕法によるトナーの製造では、着色剤等の固体微粒子を樹脂中に完全に均一に分散させることが困難であり、そのためトナーの組成に分布が生じ、トナーの現像特性に変動をきたしたり、トナーの形状が不定形であるため、流動性が悪いという問題があった。

【0003】 製造コストの低減や高画質化の観点、および上記の問題を解決するひとつの方法として、近年粉砕法に代わり、小粒径で比較的粒径の揃った樹脂微粒子を得ることが可能な、懸濁重合法、乳化分散法等に代表される湿式中での造粒法が注目されている。

【0004】 懸濁重合法は、重合性単量体、重合開始剤および着色剤等を成分とする重合組成物を分散媒体中に懸濁し重合することによって造粒を行うものである。また、乳化分散法は、結着樹脂と着色剤とを適当な有機溶媒に溶解ないしは分散させて結着樹脂溶液とし、これを水性分散液に加えて激しく攪拌することにより、樹脂溶液の液滴を形成させる。そして加熱して液滴から有機溶媒を除去することにより造粒を行うものである。湿式造粒法によれば、概して小粒径のトナー粒子を形成することが容易であることから高画質化に十分対応することが可能である。また、収率も良好である。

【0005】 しかしながら、通常の湿式造粒法でトナーを作製した場合、一般的には球形度が非常に高く、平均円形度は 0.97 よりも高い値になる。このように真の球形にあまりに近くなるとクリーニング性が低下する問題が発生する。

【0006】 通常、このような湿式造粒法においては、分散媒体中に分散した液滴の凝集を防止し、液滴の分散状態を安定に保つため、分散媒体中に分散安定剤を添加するようにしている。分散安定剤としては親水性シリカなどの無機微粒子を用いることが知られている。また、特開平 4-237067 号公報には、分散安定剤として親水性シリカを用いこれをシランカップリング剤で疎水化処理した懸濁重合トナーが開示されている。しかし、そこにおいて分散安定剤として用いられているシリカは BET 比表面積が $130 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ の微粒タイプであり、且つこれらシリカ微粒子が多数トナー表面に存在するため、トナーを適性帯電量に制御することが困難であり、また長期耐刷時におけるシリカの帯電部材へのスペントあるいはトナーへの埋没が生じる等の不都合が避けられなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、無機微粒子を分散安定剤として用いて湿式造粒により製造されたトナーにして、無機微粒子によるスペントやトナーへの埋没が少なく長期耐刷性に優れた電子写真用トナーを提供

する。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、水性溶媒中に分散安定剤により分散された、少なくとも結着樹脂と着色剤とからなる着色樹脂の水性分散体から得られる電子写真用トナーにおいて、分散安定剤が粒径の異なる2種類の無機微粒子AおよびBからなり、無機微粒子BのBET比表面積 B_{BET} が $30 \sim 120 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、無機微粒子Aの比表面積 A_{BET} が $2 \leq A_{BET} / B_{BET} \leq 10$ であることを特徴とする電子写真用トナーに関する。詳しくは、本発明は、疎水化度が30以上である上記の電子写真用トナーに関する。また詳しくは、本発明は、平均円形度が0.95～0.97である上記の電子写真用トナーに関する。

【0009】また、本発明は、少なくとも結着樹脂と着色剤とからなる着色樹脂を非水溶性有機溶剤に溶解または分散させた溶液を、粒径の異なる2種類の無機微粒子AおよびBからなり無機微粒子BのBET比表面積 B_{BET} が $30 \sim 120 \text{ m}^2/\text{g}$ 、無機微粒子AのBET比表面積 A_{BET} が $2 \leq A_{BET} / B_{BET} \leq 10$ である分散安定剤により、非水溶性有機溶剤と非混和性の水性溶媒中に乳化させた後非水溶性有機溶剤を除去して着色樹脂の水性分散体を得、次いで水性分散体から着色樹脂を洗浄および乾燥することによって得られる上記の電子写真用トナーの製造方法に関する。

【0010】更にまた、本発明は、着色樹脂の水性分散体が、少なくとも重合性単量体、着色剤および重合開始剤を含有する重合性組成物を、粒径の異なる2種類の無機微粒子AおよびBからなり無機微粒子BのBET比表面積 B_{BET} が $30 \sim 120 \text{ m}^2/\text{g}$ 、無機微粒子AのBET比表面積 A_{BET} が $2 \leq A_{BET} / B_{BET} \leq 10$ である分散安定剤を含有する水性分散液中に懸濁させたのち、重合反応を行わしめることにより着色樹脂の水性分散体を得、次いで水性分散体から着色樹脂を洗浄および乾燥することによって得られる上記の電子写真用トナーの製造方法に関する。

【0011】特に本発明は、着色樹脂の水性分散体を、無機微粒子Bを含有する水性分散液中で調製した後、無機微粒子Aを含有する水性分散液を添加することの特徴とする上記の電子写真用トナーの製造方法に関する。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の電子写真用トナーは、少なくとも結着樹脂と着色剤とからなる着色樹脂を、BET比表面積の異なる2種類の無機微粒子を分散安定剤として使用して水性溶媒中に安定に分散させて得られる水性分散体から得られるものである。2種類の無機微粒子

の一方の無機微粒子Bは、BET比表面積 B_{BET} が $30 \sim 120 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、好ましくは $35 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ である。またもう一方の無機微粒子Aは、BET比表面積 A_{BET} が $2 \leq A_{BET} / B_{BET} \leq 10$ で、且つ $85 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ となるように選ばれる。好ましくは $105 \sim 410 \text{ m}^2/\text{g}$ である。 B_{BET} が $30 \text{ m}^2/\text{g}$ より小さくなると製造安定性が悪化し、粒子が形成されないといった問題が発生し、一方 $120 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きくなると適性帯電量制御が困難となり、またスペントあるいはトナーへの埋没が生じていずれも好ましくない。また A_{BET} がその上限値より大きいとスペントおよびトナーへの埋没が発生し、下限値より小さくなるとトナーの流動性が低下し、画質の劣化が生じる。

【0013】無機微粒子Bは分散体中で、水100重量部に対して1.0～10.0重量部、好ましくは3.0～5.0重量部の割合で含まれる。無機微粒子Bの濃度が1.0重量部より低い場合は十分均一な分散体得られないことがあり、一方10.0重量部より高くなると樹脂が細かく微分散されるところが生じ、所望のトナー粒径が得られない部分がある。無機微粒子Aは、水100重量部に対して0.5～5.0重量部、好ましくは1.0～3.0重量部の割合で含まれる。無機微粒子Aの濃度が0.5重量部より低い場合は得られたトナーの流動性が確保できないところができ、一方5.0重量部より高くなるとスペントが発生するところができる。

【0014】上記の着色樹脂の水性分散体を調製するには、2種類の無機微粒子分散安定剤A、Bを当初から同時に使用してもよいが、着色樹脂の水性分散体を、まず無機微粒子Bを含有する水性分散液中で調製した後、無機微粒子Aを含有する水性分散液を添加するのがより好ましい。この方法を採用することにより無機微粒子がトナー表面に強固に固着し、更にその上に無機微粒子Aが付着した構成となる。これによりより満足な耐スペント性と流動性の両立が可能となる。

【0015】本発明で分散安定剤として使用できる無機微粒子は、十分な親水性を有するものであればいずれも使用できるが、好ましくはシリカ、酸化チタンおよびアルミナである。これら無機微粒子はどのような製法で調製されたものでもよく、また形状も特に限定されず、上記比表面積範囲に入るものであれば、各種市販のものを使用することができる。また無機微粒子AとBとは同種のものを使用しても異なる種類のものを使用してもよく、必ずしも種類の異なるものを使用する必要はない。

【0016】無機微粒子AおよびBとして使用することのできる市販の無機微粒子の1例を表1に示す。

【表1】

10

20

30

40

	商品名	比表面積* ² (m ² /g)
無機微粒子A (100~1,000m ² /g)	シリカ130* ¹	105~155
	シリカ200* ¹	175~225
	シリカ200V* ¹	175~225
	シリカ200CF* ¹	175~225
	シリカ300* ¹	270~330
	シリカ300CF* ¹	270~330
	シリカ380* ¹	350~410
	MOX170* ¹	140~200
	Aluminium Oxide C	85~115
無機微粒子B (30~100m ² /g)	シリカOX50* ¹	35~65
	シリカMOX80* ¹	60~100
	Titanium Dioxide P25	35~65
	Aluminium Oxide C	85~115

* 1 : 日本アエロジル社製。

* 2 : BET法による。

【0017】本発明では、分散安定剤である上記無機微粒子とともに、水性分散体の分散安定性を高めるために分散助剤として低分子の界面活性剤を併用してもよい。この目的に使用できる界面活性剤としては、サポニン等の天然界面活性剤、アルキレンオキサイド系、グリセリン系、グリシドール系などのノニオン系界面活性剤、カルボキシル基、スルホン酸基、硫酸エステル基、リン酸エステル基等の酸性基を含むアニオン系界面活性剤などが挙げられる。

【0018】本発明のトナーを構成する結着樹脂は、予め重合体として入手し、これを非水溶性の有機溶媒に溶解したのち分散安定剤を含む水性分散液中に分散し、次いで非水溶性有機溶媒を除去して着色樹脂の水性分散体を形成してもよいし、重合性単量体を少なくとも分散安定剤、重合開始剤および着色剤等とともに水中分散体とした後、単量体を重合させて直接水中に着色樹脂微粒子分散体を形成してもよい。

【0019】結着樹脂としては、後述する非水溶性有機溶媒に溶解可能でかつ水に不溶性あるいは難溶性のものであれば特に限定されず、例えば、スチレン系樹脂、

(メタ)アクリル系樹脂、スチレンー(メタ)アクリル系共重合体樹脂、オレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリスルホン樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、尿素樹脂などのような公知の各種の樹脂を1種または2種以上組み合わせて用いることができる。

【0020】このような結着樹脂としては、ガラス転移点(T_g)が50~70℃、数平均分子量(M_n)が1000~50000、好ましくは3000~20000、M_nと重量平均分子量(M_w)との比で表わされる分子量分布(M_w/M_n)が2~60であることが望ましい。なお、本発明のトナーをオイル塗布定着用トナーとする場合には、M_w/M_nは2~5とすることが望ま

しく、また、オイルレス定着用トナーとする場合には、M_w/M_nは20~50とすることが望ましい。

【0021】結着樹脂を溶解するための非水溶性有機溶媒は使用する結着樹脂の良溶媒が用いられる。非水溶性有機溶媒は、結着樹脂：非水溶性有機溶媒の使用比率が重量比で50：50~10：90となる量で使用する。したがって上記良溶媒とはこの割合で結着樹脂を完全に溶解することができるものを言う。非水溶性有機溶媒の具体例としては、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン、四塩化炭素、塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、ジクロロエチリデン、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等を単独あるいは2種以上組合わせて用いることができる。特に、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒および塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素が好ましい。

【0022】重合性単量体としては、重合して上記バインダー樹脂を形成することができるものであればよく、例えば、スチレン、メチルスチレン、メトキシスチレン、ブチルスチレン、フェニルスチレン、エチルスチレン、クロルスチレン等のスチレン系モノマー、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ステアрил、アクリル酸エチルヘキシル、アクリルアミド、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸エチルヘキシル、メタクリル酸ステアрил等のアクリル酸またはメタクリル酸系モノマー、エチレン、プロピレン、ブチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アクリロニトリル等が挙げられ、これらを単独あるいは複数組み合わせ用いることができる。また、これらをブレポリマーの形にし

てから用いてもよい。

【0023】水性溶媒は、結着樹脂を溶解しないものであればいずれの溶媒でもよく、例えば水、メタノール、エタノール、アセトン、エチレングリコールなどのグリコール類を例示することができ、好ましくは水である。

【0024】トナーに含有される着色剤としては、以下に示されるような有機ないしは無機の各種、各色の顔料が使用可能である。

【0025】すなわち、黒色顔料としては、カーボンブラック、酸化銅、二酸化マンガン、アニリン・ブラック、活性炭、非磁性フェライト、磁性フェライト、マグネタイトなどがある。

【0026】黄色顔料としては、黄鉛、亜鉛黄、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、ミネラルファストイエロー、ニッケルチタンイエロー、ネーブルイエロー、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、ハンザイエロー10G、ベンジジンイエローG、ベンジジンイエローGR、キノリンイエローレーキ、パーマネントイエローXCG、タートラジンレーキなどがある。

【0027】橙色顔料としては、赤色黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラズロンオレンジ、バルカンオレンジ、インダスレンブリリアントオレンジRK、ベンジジンオレンジG、インダスレンブリリアントオレンジGKなどがある。

【0028】赤色顔料としては、ベンガラ、カドミウムレッド、鉛丹、硫化水銀、カドミウム、パーマネントレッド4R、リゾールレッド、ピラズロンレッド、ウオッチングレッド、カネシウム塩、レーキレッドC、レーキレッドD、ブリリアントカーミン6B、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、アリザリンレーキ、ブリリアントカーミン3Bなどがある。

【0029】紫色顔料としては、マンガン紫、ファストバイオレットB、メチルバイオレットなどがある。

【0030】青色顔料としては、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー部分塩素化物、ファーストスカイブルー、インダスレンブルーBCなどがある。

【0031】緑色顔料としては、クロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーンB、マイカライトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンGなどがある。

【0032】白色顔料としては、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化アンチモン、硫化亜鉛、炭酸カルシウム、酸化スズなどがある。

【0033】体質顔料としては、バライト粉、炭酸バリウム、クレイ、シリカ、ホワイトカーボン、タルク、アルミナホワイトなどがある。

【0034】これらの着色剤は単独あるいは複数組合せて用いることができる。着色剤はトナーに含有される結着樹脂100重量部に対して、1～20重量部、好まし

くは2～15重量部使用する。着色剤が20重量部より多いとトナーの定着性が低下し、1重量部より少ないと所望の画像濃度が得られないおそれがある。

【0035】本発明のトナー中には、上記したような結着樹脂および着色剤以外にも、例えば、荷電制御剤、磁性粉、オフセット防止剤などの成分を必要に応じて配合することができる。

【0036】荷電制御剤としては、摩擦帯電により正または負の荷電を与え得る物質として各種のものがあ、正荷電制御剤としては、例えば、ニグロシンベースEX（オリエント化学工業社製）などのニグロシン系染料、P-51（オリエント化学社製）、コピーチャージPX VP435（ヘキスト社製）などの第4級アンモニウム塩、アルコキシ化アミン、アルキルアミド、モリブデン酸キレート顔料、およびPLZ1001（四国化成工業社製）などのイミダゾール化合物等が挙げられる。

【0037】負荷電制御剤としては、例えば、ボントロンS-22（オリエント化学工業社製）、ボントロンS-34（オリエント化学工業社製）、ボントロンE-81（オリエント化学工業社製）、ボントロンE-84（オリエント化学工業社製）、スピロブラックTRH（保土谷化学工業社製）などの金属錯体、チオインジゴ系顔料、コピーチャージNX VP434（ヘキスト社製）などの第4級アンモニウム塩、ボントロンE-89（オリエント化学工業社製）などのカリックスアレーン化合物、フッ化マグネシウム、フッ化カーボンなどのフッ素化合物などが挙げられる。なお、負荷電制御剤となる金属錯体としては、上記に示したもの以外にもオキシカルボン酸金属錯体、ジカルボン酸金属錯体、アミノ酸金属錯体、ジケトン金属錯体、ジアミン金属錯体、アゾ基含有ベンゼン-ベンゼン誘導体骨格金属錯体、アゾ基含有ベンゼン-ナフタレン誘導体骨格金属錯体などの各種の構造を有したものであってもよい。

【0038】磁性粉としては、マグネタイト、 γ -ヘマタイト、あるいは各種フェライト等がある。

【0039】オフセット防止剤としては、各種ワックス、特に、低分子量ポリブピレン、ポリエチレン、あるいは、酸化型のポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン系ワックスなどが挙げられる。

【0040】本発明の電子写真用トナーは、最終的に疎水化処理を行なうことが必要である。十分な帯電性を確保するため、疎水化度が30以上であることが好ましい。疎水化度とは疎水性の尺度として導入したパラメータであり、以下の方法により測定される。

【0041】〔疎水化度の測定方法〕イオン交換水50ccを入れた100ccビーカーに測定すべきトナー0.1gを投入し、マグネットスターラーで水面が陥没しない程度に緩やかに攪拌する。メタノールを入れた25ccビュレットを先端が水中に漬かるようビーカーの底付近にセットする。攪拌を続けながらメタノールを少しず

つ滴下し、水面上のトナーが沈み切るメタノール時点の * 義する。

メタノール滴下量を読み取る。疎水化度を次式により定 * 【数 1】

$$\text{疎水化度} = \frac{\text{メタノール滴下量(cc)}}{\text{イオン交換水量(cc)} + \text{メタノール滴下量(cc)}} \times 100$$

【0042】疎水化処理はシランカップリング剤、チタネートカップリング剤等の疎水化剤をトナー表面に被覆することによって達成される。カップリング剤によるトナーの被覆方法としては、樹脂または重合体粒子を濾過、乾燥後カップリング剤を加えた水中に浸漬するか、スプレードライヤーによりカップリング剤の溶液を噴霧して被覆することも可能であるが、樹脂の懸濁液または単量体重合終了後の懸濁液にカップリング剤を加え、被覆処理を行ったのち、樹脂または重合体粒子を分離乾燥するのが好ましい。カップリング剤の被覆を十分に行うためには、処理時の反応温度を40℃以上とするのが好ましい。例えば、40℃以上の温度で1時間以上撹拌し、被覆処理を行った後、重合体粒子を分離乾燥する。より好ましくは、60℃以上で2時間以上反応させるのがよい。

【0043】疎水化剤としてのシランカップリング剤は、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトトリメトキシシラン、N- β -(N-ビニルベンジルアミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン-塩酸塩、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、オクタデシルジメチル(3-(トリメトキシシリル)プロピル)アンモニウムクロライドを例示することができる。

【0044】また、チタネートカップリング剤としては、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルパイロホスフェート)チタネート、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、テトラ(2,2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジトリデシル)ホスファイトチ *

[トナー組成液の調製]

トナー組成物

ポリエステル樹脂	200 g
($M_n = 4200$, $M_w = 14000$, $M_w/M_n = 3.3$, $T_g = 60^\circ\text{C}$)	
フタロシアニン顔料	12 g
ボントロン「E-84」(オリエント化学社製)	4 g
トルエン	800 g

上記トナー組成物を2Lのポリ瓶に入れ、ウルトラター 50 ラックス(IKA社製;ミキサー)を用いて30分間混

※タネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート等が例示できる。

【0045】本発明のトナーはできるだけ球形に近い方が好ましいが、あまりに球形度が高いとクリーニング不良などの問題が発生する。本発明のトナーは平均円形度で表して0.95~0.97のものが好ましい。平均円形度が0.95より小さいと流動性、耐スペント性等の本発明のトナーの特徴が十分に得られない。本発明では平均円形度は次のように定義される。

平均円形度=各粒子の円形度の総和/全粒子数

ただし、円形度=相当円の周囲長/粒子投影像の周囲長
本発明の円形変形度は、フロー式粒子像分析装置「FPIA-2000」(東亜医用電子社製)を用いて直接測定することができる。

【0046】また、本発明のトナーは粒径が重量平均粒径で表して3~8 μm であることが好ましい。重量平均粒径が3 μm より小さいと現像特性の悪化、転写効率の低下、クリーニング不良などの発生が著しくなる。一方8 μm より大きいと特にフルカラー画像における高画質化に対して不利である。重量平均粒径は「コールターカウンタ」(コールター社製)を用いて直接測定することができる。

【0047】本発明のトナーは、2種類の無機微粒子分散安定剤により水性溶媒中に少なくとも結着樹脂と着色剤とからなる着色樹脂が分散された水性分散体から、例えばデカンテーションとイオン交換水の投入を繰り返した後、更に濾過脱水とイオン交換水の投入を繰り返す等の方法で十分洗浄を行い、好ましくは最後に洗浄後のトナーケーキ中の水分の一部をメタノールで置換した後、乾燥して回収することができる。乾燥は樹脂微粒子が凝集しないよう噴霧乾燥が好ましい。

【0048】以下実施例により本発明をより詳細具体的に説明する。

合し、分散させた後、更にアイガーモータミル（アイガー・ジャパン社製）を用いて60Hz、30分間混合し、分散させて均一分散混合液を得た。

【0049】無機微粒子水性分散液の調製

水性分散液A：

水性分散液B：

イオン交換水

無機微粒子B

分散助剤（アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム）

イオン交換水中に無機微粒子Bを投入し、TKホモミクサー（特殊機化工業社製）を用いて10000rpmで10分間分散させ、次いで回転数を3000rpmに落として分散助剤を添加し、更に10分間混合して水性分散液Bを調製した。

【0050】実施例 1

無機微粒子Aとしてシリカ130（日本アエロジル社製；比表面積は表1に記載）30g、無機微粒子BとしてシリカOX50（日本アエロジル社製；比表面積は表1に記載）45gを使用した。水性分散液B1000gを3Lの丸底ステンレス容器に入れ、TKホモミクサーを用いて回転数8000rpmで攪拌しながら、上記トナー組成物のうち400gを20ccスポイトを用いて徐々に滴下し、約10分かけて投入した。更に10分間攪拌してトナー組成物を水性分散液B中で乳化した。次にこれに水性分散液A1000gを投入し、同じ回転数で10分間攪拌を行った。分散体が形成された後、50～55℃、140～70mmHgの条件下でトルエンを除去した。次いで80℃に升温し、常圧下でビニルトリアセトキシシランSH6075（東レダウコーニング・シリコン社製）10gを添加し、2時間攪拌を行った。冷却後、全液量3Lになるようにイオン交換水を追加投入し、5Lのビーカーで2回デカンテーションを行った。更に常温で2Lのイオン交換水による攪拌洗浄／濾過を3回繰り返した後、噴霧乾燥装置DISPACOAT（日清エンジニアリング社製）により乾燥温度100℃で噴霧乾燥をおこなってトナー粒子を得た。

【0051】実施例 2

無機微粒子Aとしてシリカ200（日本アエロジル社製）20g、無機微粒子BとしてシリカOX50（日本アエロジル社製）45gを使用した以外は、実施例1と同様にしてトナー粒子を得た。

【0052】実施例 3

無機微粒子Aとしてシリカ300（日本アエロジル社製）15g、無機微粒子BとしてシリカOX50（日本アエロジル社製）45gを使用した以外は、実施例1と同様にしてトナー粒子を得た。

【0053】実施例 4

無機微粒子Aとしてシリカ380（日本アエロジル社製）10g、無機微粒子BとしてシリカOX50（日本

*イオン交換水

1000g

無機微粒子A

各量

イオン交換水中に無機微粒子Aを投入し、TKホモミクサー（特殊機化工業社製）を用いて10000rpmで

* 10分間分散させて水性分散液Aを調製した。

1000g

各量

1g

アエロジル社製）45gを使用した以外は、実施例1と同様にしてトナー粒子を得た。

【0054】実施例 5

無機微粒子Aとしてシリカ200（日本アエロジル社製）20g、無機微粒子BとしてシリカMOX80（日本アエロジル社製）35gを使用した以外は、実施例1と同様にしてトナー粒子を得た。

【0055】実施例 6

無機微粒子Aとしてシリカ300（日本アエロジル社製）15g、無機微粒子BとしてシリカMOX80（日本アエロジル社製）35gを使用した以外は、実施例1と同様にしてトナー粒子を得た。

【0056】実施例 7

無機微粒子Aとしてシリカ380（日本アエロジル社製）10g、無機微粒子BとしてシリカMOX80（日本アエロジル社製）35gを使用した以外は、実施例1と同様にしてトナー粒子を得た。

【0057】実施例 8

無機微粒子Aとしてシリカ380（日本アエロジル社製）10g、無機微粒子BとしてシリカMOX80（日本アエロジル社製）30gを使用し、且つビニルトリアセトキシシランSH6075（東レダウコーニング・シリコン社製）10gを常温、常圧下で添加、攪拌した以外は、実施例1と同様にしてトナー粒子を得た。

【0058】比較例 1

無機微粒子Aとしてシリカ380（日本アエロジル社製）10g、無機微粒子Bとしてシリカ200（日本アエロジル社製）20gを使用し、且つ分散時のTKホモミクサーの回転数を6000rpmとした以外は、実施例1と同様にしてトナー粒子を得た。

【0059】比較例 2

無機微粒子AとしてシリカMOX80（日本アエロジル社製）30g、無機微粒子BとしてシリカOX50（日本アエロジル社製）45gを使用し、且つ分散時のTKホモミクサーの回転数を10000rpmとした以外は、実施例1と同様にしてトナー粒子を得た。

【0060】比較例 3

イオン交換水1000gに無機微粒子としてシリカ130（日本アエロジル社製）を30g混合して水性分散液を調製した。この水性分散液1000gを3Lの丸底ス

ステンレス容器に入れ、TKホモミキサーを用いて回転数6000rpmで攪拌しながら、上記トナー組成液400gを20ccスポイトを用いて徐々に滴下し、約10分かけて投入した。更に10分間攪拌してトナー組成物を乳化した。乳化が終了した後、50～55℃、140～70mmHgの条件下でトルエンを除去した。次いで80℃に昇温し、常圧下でビニルトリアセトキシシランSH6075（東レダウコーニング・シリコン社製）10gを添加し、2時間攪拌を行った。冷却後、全液量3Lになるようにイオン交換水を追加投入し、5Lのビーカーで2回デカンテーションを行った。更に常温で2*

* Lのイオン交換水による攪拌洗浄／濾過を3回繰り返した後、噴霧乾燥装置DISPACOAT（日清エンジニアリング社製）により乾燥温度100℃で噴霧乾燥をおこなってトナー粒子を得た。

【0061】実施例および比較例で得られたトナー粒子の重量平均粒径、疎水化度および平均円形度を表2に示した。また、これらトナーの帯電量、高温高湿下での帯電量、および流動性の尺度である見掛け比重（AD値）を測定し表3に示した。

【0062】

【表2】

	重量平均粒径(μm)	疎水化度	平均円形度
実施例 1	7.8	33	0.952
実施例 2	7.3	40	0.962
実施例 3	6.5	45	0.965
実施例 4	6.1	50	0.973
実施例 5	4.8	46	0.964
実施例 6	4.2	53	0.971
実施例 7	3.4	62	0.973
実施例 8	3.4	10	0.971
比較例 1	5.8	65	0.975
比較例 2	6.8	32	0.950
比較例 3	5.5	42	0.973

【0063】

※ ※ 【表3】

	帯電量	HH帯電量	初期AD値	疑似耐久後AD値
実施例 1	20	17	0.41	0.41
実施例 2	22	20	0.42	0.42
実施例 3	23	20	0.45	0.43
実施例 4	25	23	0.48	0.45
実施例 5	32	27	0.45	0.42
実施例 6	34	33	0.46	0.43
実施例 7	35	34	0.48	0.45
実施例 8	28	10	0.45	0.43
比較例 1	40	38	0.48	0.32
比較例 2	18	15	0.35	0.32
比較例 3	32	28	0.38	0.25

帯電量単位：μC/g

【0064】〔帯電量の測定〕得られたトナーと上記キャリアとを5：95の重量比率で混合し、評価用現像剤を調製した。この現像剤30gを容量50ccのポリエチレン瓶に入れ、1200rpmで90分回転混合した。そして、所定の帯電量に帯電させたフィルムに接触させ、フィルムに付着するトナー重量を測定することによりトナーの帯電量を求めた。上記測定は常温常湿環境（25℃、湿度60％）で行った。

【0065】〔高温高湿下（HH）での帯電量の測定〕評価用現像剤を回転混合前に24時間高温高湿下（30℃、湿度85％）で保管し上記測定を高温高湿環境で行った。

【0066】〔AD値の測定〕「Powder Tester Type P 50

T-E」（ホソカワミクロン社製）を用いてAD値（見掛け比重）を測定した。また、「Color Page Pro PS」（ミノルタ社製）のICカートリッジにトナーを入れ、外部駆動攪拌機で3時間連続攪拌後のADを測定し、疑似耐久後AD値とした。

【0067】

【発明の効果】本発明のトナーは球形度が高いことに加えて、大径微粒子との併用により長期耐刷時にも流動性に優れ、しかも大径微粒子を強固に固着することで無機微粒子分散安定剤に起因する長期耐刷時におけるスペントやトナーへの埋没を抑えることができ帯電性の低下を防ぐことができる。

フロントページの続き

(72)発明者 中村 光俊

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

(72)発明者 新谷 雄二

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

Fターム(参考) 2H005 AA08 AA15 AB03 AB06 CA12

CA26 CB07 CB13 EA10